Beiträge zur Kenntnis der Erdalkali-Stickstoff-Verbindungen

Von der
Technischen Hochschule Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hans Joachim Fröhlich
aus Breslau

Referent: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff

Konreferent: Priv.-Doz. Dr.-Ing. H. Hartmann

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juli 1933

1 9 3 4

Leopold Voss in Leipzig

Sonderabdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 218 (1934), Heft 2

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 88/34

Über ein neues Pernitrid des Strontiums und Calciums und über die Imide der Erdalkalimetalle

Neben den einfachen Oxyden und Sulfiden der Alkali- und Erdalkalimetalle sind seit langem auch deren mannigfaltige Peroxyde und Polysulfide bekannt. Es erschien daher reizvoll zu untersuchen, ob nicht der im periodischen System zwischen Sauerstoff und Schwefel stehende Stickstoff über die normalen, wahrscheinlich salzartigen Nitride der Erdalkalimetalle hinaus auch zur Bildung von stickstoffreicheren „Pernitriden" fähig sei.

Wie im folgenden gezeigt wird, ist es in der Tat gelungen, zunächst ein über 90% reines Strontiumpernitrid und ein etwas stärker mit Imid vermischtes Calciumpernitrid darzustellen. Da sich die Darstellungsbedingungen der Pernitride eng denjenigen der Imide anschließen, konnten auch diese Körper gewonnen werden.

Gewisse Anhaltspunkte für das Vorhandensein solcher Pernitride ergaben sich bei Azotierungsversuchen von metallischem Strontium mit reinstem Stickstoff. Hierbei war beobachtet worden, daß das Metall, wenn es — nach Reinigung durch Destillation — bei etwa 400° mit Stickstoff zur Reaktion gebracht wurde, mehr von diesem Gas zu binden in der Lage war, als der Bildung eines Nitrides von der Zusammensetzung Sr_3N_2 entsprach. Diese Beobachtung stand in bestem Einklang mit den Analysenzahlen des ersten Herstellers dieser Verbindung, Maquenne[1]), welcher bei der Zerlegung des Nitrides mit verdünnter Säure 9,96% Stickstoff erhielt gegenüber der theoretisch möglichen Menge von 9,64%. Eine noch größere Abweichung fand Rieber[2]), dessen Nitrid 11,48 und 11,70% N enthielt und zwar immer dann, wenn er es nicht aus den Elementen darstellte, sondern durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf das erhitzte Metall gewann. Er führte diesen Mehrgehalt an

[1]) M. Maquenne, Bull. Soc. chim. Belg. (3 S) 7, 371.

[2]) I. Rieber, Dissertation, T. H. Hannover.

Stickstoff auf eine Verunreinigung durch Imid zurück. Bei der unmittelbaren Azotierung lagen die Stickstoffgehalte seiner Nitride unter dem geforderten Wert, bei 9,34 und 9,36%, so daß er glaubte, unvollständige Umsetzung annehmen zu müssen.

Das Auffällige an den Versuchen der vorliegenden Arbeit war, daß die aufgenommene Stickstoffmenge in nicht reproduzierbarer Weise von 11,7% bis zum theoretischen Wert schwankte, oft auch darunter blieb.

Wurden die erhaltenen Produkte mit höherem Stickstoffgehalt einer Röntgenanalyse nach Debye-Scherrer unterworfen, so zeigten sich Linien, die einem kubisch-flächenzentrierten Gitter zuzuordnen waren. Es wurde daher angenommen, daß es sich um eine Verbindung vom Typ A–B, etwa SrN handeln würde, wie sie Dutoit und Schnorf[1]) in analoger Zusammensetzung für ein neues Calciumnitrid CaN angaben, und daß die Gegenwart dieses SrN (Monostrontiumnitrid) den Mehrgehalt an Stickstoff bedingte. Auch die Gegenwart des Imides hätte den Stickstoffgehalt vergrößern können. Röntgenographisch bestünden keine Bedenken, dem Imid bei der Kleinheit des H^+ dieselbe Struktur wie einem Mononitrid zuzuordnen. Dagegen schied das Amid auf Grund der Debyeaufnahme als nicht vorhanden aus dem Kreis der Betrachtungen aus.

Die hier vorliegenden Nitride mit erhöhtem Stickstoffgehalt gaben aber stets bei der Zersetzung mit verdünnter Säure einen Teil dieses Gases wieder frei ab, der in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen werden konnte, während der andere Teil des Stickstoffs als an die Säure gebundenes Ammoniak vorlag. Da weder das Amid, das Imid noch das Nitrid bei der Umsetzung mit Säuren freien Stickstoff geben, mußte eine gegenüber diesen Verbindungen stickstoffreichere für das abweichende Verhalten verantwortlich gemacht werden.

Das Strontiumimid

Die oben erwähnte Unklarheit bezüglich der Zusammensetzung des A–B-Körpers wurde durch Reindarstellung des Strontiumimids beseitigt. Zu diesem Zweck wurde durch Destillation gereinigtes Strontium[2]) in flüssigem Ammoniak gelöst, die tief blaue Flüssigkeit im zugeschmolzenen Bombenrohr in Gegenwart einer platinierten Glaskugel — als Katalysator — mehrere Tage sich selbst überlassen.

[1]) P. Dutoit u. A. Schnorf, Compt. rend. **187** (1928), 300.

[2]) Die Erdalkalimetalle waren von der Osram-Gesellschaft Berlin freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

Es schied sich dann das weiße Amid unter dem flüssigen Ammoniak ab gemäß der Gleichung:

$$Sr(NH_3)_6 = Sr(NH_2)_2 + 4NH_3 + H_2.$$

Der entwickelte Wasserstoff erfüllte den Gasraum der Bombe und stellte mit seinem Druck hohe Anforderungen an die Festigkeit des Glases. Zur Gewinnung des Amides wurde die Bombe geöffnet und der Wasserstoff abgeblasen. Das Ammoniak wurde in eine mit flüssiger Luft gekühlte Gasfalle überdestilliert.

Die Bombe mit dem Amid wurde darauf mehrere Stunden auf 420° erhitzt, wobei das sich bei der Zersetzung bildende Gas zunächst nicht abgepumpt wurde.

Die erhaltene Substanz wurde in den in nebenstehender Fig. 1 wiedergegebenen Abfüllapparat wie folgt übergeführt. Zunächst wurde die Zersetzungsapparatur mit reiner und trockener Kohlensäure gefüllt, wie sie durch Ausfrieren und Sublimieren von Bombengas erhalten werden konnte. Mit derselben Kohlensäure wurde die Umfüllapparatur beschickt. Das das zersetzte Amid enthaltende Glasrohr wurde von der Apparatur entfernt, verschlossen und durch Schütteln mittels der darin befindlichen Glaskugel das erhaltene Produkt von den Wänden losgeschlagen. Das Bombenrohr wurde nun durch die Schlifföffnung mit der Öffnung in den bauchigen Teil des Apparates eingeführt, die Substanz umgefüllt und das Gefäß evakuiert. Durch geeignetes Neigen fiel ein Teil durch den linken Schenkel in ein angeschmiertes Glaskügelchen von bekanntem Gewicht. Durch Kippen nach der anderen Seite wurde ein (kleiner) Teil in den rechten Schenkel übergeführt. Hier fiel er auf ein Sieb aus Müllergaze. Eine kleine Stahlkugel zerrieb die Kriställchen, die dann in das unten angesetzte Lindemannröhrchen gelangten. Das Röhrchen war, um dem Luftdruck standzuhalten, mit hartem Paraffin überzogen. War die Umfüllung beendet, so wurde das Kügelchen, nachdem die Apparatur wieder mit Kohlensäure gefüllt war, am linken Schenkel abgeschmolzen. Das Lindemannröhrchen wurde mit warmem Benzol vom Paraffin befreit und gleichfalls abgeschmolzen.

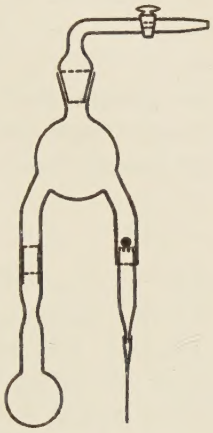

Fig. 1

Das Abbauprodukt stellte ein zitronengelbes sehr fein kristallines Pulver dar. Bei der röntgenographischen Untersuchung nach Debye-Scherrer ergab es ein einfach kubisch-flächenzentriertes Gitter, identisch mit demjenigen, welches die Azotierungsprodukte mit höherem Stickstoffgehalt zeigten. Die Gitterkonstante errechnete sich zu $a = 5{,}45$ Å, das Volumen des Elementarkörpers zu $V = 162{,}0$ Å^3 und die Dichte zu $D_r = 4{,}18$.

Gemäß der analytischen Untersuchung ist dieser Körper reines Strontiumimid SrNH; gef. Sr 85,60%, N 13,55%; ber. Sr 85,5%, N 13,65%.

Bei der feinen Verteilung des Imides verläuft die Umsetzung mit Wasser und verdünnten Säuren explosionsartig unter Feuererscheinung.

Die Mehrzahl der im Röntgenogramm der Azotierungsprodukte erhaltenen Linien gehören daher zum Gitter des Strontiumimides. Die Entwicklung des freien Stickstoffs mußte also auf einen daneben vorhandenen, bisher im Röntgenogramm noch nicht erkennbaren Körper zurückzuführen sein.

Wenn bei der direkten Azotierung des Strontiums in gleicher Weise das Imid entstand, so war zunächst nicht einzusehen, woher der zur Bildung nötige Wasserstoff stammen sollte. Entweder war eine geringe durch Zersetzung des Metalls an der Luft entstandene Menge Strontiumhydroxyd dafür verantwortlich zu machen, welches bei höherer Temperatur gemäß der Gleichung

$$Sr(OH)_2 + Sr = 2\,SrO + H_2$$
$$Sr + H_2 = SrH_2$$

zum Oxyd und Hydrid umgesetzt wurde. Oder es entstand aus dem von der Destillation her dem fein verteilten Metall hartnäckig anhaftenden Petroläther, unter welchem das Strontium zum Schutz gegen Oxydation aufbewahrt wurde, bei 400° Hydrid neben Carbid. Dieses Hydrid setzte sich bei der weiteren Azotierung zunächst zum Amid um, wie es Dafert und Miklauz[1]) gezeigt haben. Bei längerem Erhitzen auf 400° ging es gemäß der oben angegebenen Darstellung in das Imid über.

Diese Entstehungsweise des Imides erklärte die schlechte Reproduzierbarkeit des Gehaltes an dieser Verbindung bei den vorangegangenen Azotierungsversuchen.

Ob Dutoit und Schnorf mit dem von ihnen beschriebenen CaN tatsächlich ein stickstoffreicheres Nitrid gefunden oder ob auch sie nur das Calciumimid in der Hand gehabt hatten, sei dahingestellt. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen gelang es nicht, nach ihren Angaben ein Nitrid SrN oder CaN zu erhalten.

Hatte sich aus dem Vorhergehenden ergeben, daß das Strontiumamid bei 400° unter Abgabe von einem Mol Ammoniak in das Imid überging, so war zu erwarten, daß bei einer weiteren Temperatur-

[1]) F. W. Dafert u. R. Miklauz, Wiener Monatshefte **34** (1913), 1687.

steigerung oder Druckverminderung nochmals 1 Mol Ammoniak aus 3 Molen Imid austreten und das Nitrid entstehen würde. Um dieses festzustellen, wurde die Zersetzungstemperatur des Amides auf 450, 520 und 590° erhöht. Einer weiteren Steigerung war durch die Erweichung des Felsenglases eine Grenze gesetzt.

Es war nicht möglich, hierdurch einen Abbau des Imides zum Nitrid oder einem anderen Körper zu erreichen. Der zur Aufrechterhaltung der Imidphase im Bodenkörper notwendige Ammoniakdruck muß daher selbst bei 600° sehr gering sein. Hiermit steht im Einklang, daß Rieber bei seinen aus dem Metall unter Ammoniakatmosphäre hergestellten Nitriden selbst dann noch Imid fand, wenn er die Produkte mehrere Stunden in Stickstoff auf über 1000° erhitzte.

Das Strontiumpernitrid

Die Darstellung und Identifizierung des für die Entwicklung des freien Stickstoffs verantwortlichen Körpers gelang auf folgende Weise. Nachdem bis 400° die Hauptmenge des vom Amidzerfall stammenden Ammoniaks einkondensiert war, wurde nunmehr mittels der A-Kohlepumpe jeder Gasrest, auch das aus dem zerfallenen Ammoniak entstandene Wasserstoff–Stickstoffgemisch restlos entfernt und die Substanz einer weiteren Erhitzung im Hochvakuum während mehrerer Stunden unterworfen. Die auf diese Weise gewonnenen Produkte zeigten eine nach rotbraun gehende Farbvertiefung gegenüber dem gelben Imid. Wurde nach dem Erkalten zum Abfüllen der Substanz Kohlensäure zugegeben, so ging die Farbe teilweise ins gelbliche zurück, erschien aber wieder, wenn das Gas abgesaugt wurde. Diese Erscheinung beruhte nicht auf einer Zersetzung. Sie war auch zu beobachten, wenn an Stelle von Kohlensäure Argon eingeleitet wurde. Anscheinend war der Farbwechsel durch Gasadsorption an dem äußerst fein verteilten Pulver bedingt.

Während bei der Zersetzung des Imides mit verdünnter Salzsäure innerhalb kurzer Zeit eine klare Lösung entstand, verschwanden die Teilchen des neuen Produktes nur allmählich unter Gasentwicklung. Diese Abgabe freien Stickstoffs bewies, daß die erwartete, stickstoffreichere Substanz nunmehr entweder rein oder in Mischung mit Imid oder Amid vorlag. Röntgenanalytisch ergaben sich die Linien des Imides mit geringer Intensität, daneben zahlreiche neue Linien, deren Vermessung jedoch durch starke Schleierschwärzung unmöglich gemacht wurde. Die Veranlassung zur Schleierschwärzung ist eine spezifische Eigenschaft dieser Verbindung und beruht nicht etwa

auf einer Resonanzstrahlung von CuK_α mit Sr. Die Filme schleierten in gleicher Weise, wenn mit Co-Strahlung und Fe-Filter gearbeitet wurde. Da diese Schwärzung immer nur dann auftrat, wenn die Produkte freien Stickstoff abgaben, konnte aus der Beschaffenheit des Films auf die Gegenwart des neuen Nitrides geschlossen werden.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung dieser Verbindung wurde ein Produkt, welches auf Grund der Debyeaufnahme nur mit geringen Mengen Imid vermischt war, mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Hierbei gaben z. B. 0,7846 g Nitrid

0,6500 g Sr und 0,0730 g N als NH_3
0,0625 g N frei

0,1355 g N gesamt

Hieraus errechnete sich ein Atomverhältnis $Sr : N = 3 : 3{,}88$ oder sehr nahe 3 : 4. Dieser Wert konnte nicht erreicht werden, da die Substanz noch das stickstoffärmere Imid enthielt. Dessen Konzentration konnte wie folgt berechnet werden. Für das neue Nitrid wurde die Zusammensetzung Sr_3N_4 angenommen, wozu man auf Grund der Bruttoanalyse durchaus berechtigt war. Die Umsetzung mit Salzsäure mußte dann nach folgender Gleichung verlaufen

$$Sr_3N_4 + 8\,HCl = 3\,SrCl_2 + 2\,NH_4Cl + N_2 \text{ (Gas)},$$

da keine anderen Reaktionsprodukte gefunden werden konnten, und die ermittelten Mengenverhältnisse, immer unter Berücksichtigung des noch vorhandenen Imides, hinreichend übereinstimmten. Nun wurde die Menge des Sr_3N_4 durch die Anzahl Kubikzentimeter des frei entwickelten Stickstoffs gemäß obiger Gleichung festgelegt und so ergaben sich daraus 0,7120 g Sr_3N_4 oder 90,9% der Gesamtmenge.

Es ist

0,7846 g Einwaage
— 0,7120 g Sr_3N_4

0,0726 g Imid.

Diesem Imid entsprachen . . . . . 0,00993 g N als NH_3
dem Sr_3N_4 . . . . . 0,0625 g N „ NH_3

der Gesamteinwaage . . . . . 0,07243 g

Gefunden wurden . . . . . 0,0730 g N als NH_3

Die Übereinstimmung des zu fordernden Wertes mit dem gefundenen beweist die Richtigkeit der vorangegangenen Annahme.

In der nachfolgenden Tabelle sind einige Analysen von Strontiumpernitrid-Imidgemischen aufgeführt.

Analysen des Strontiumpernitrids

Temp. in °	Einwaage in g	% Sr	% N	Überschuß cm^3 N_2	% Sr_3N_4	% SrNH	Gesamtammoniakstickstoff g N	
							ber.	gef.
420	0,7846	82,8	17,0	50,0	90,9	9,2	0,07243	0,0730
500	0,2040	83,1	16,6	10,9	75,6	24,3	0,0202	0,0204
400	0,2892	82,8	17,0	17,0	83,5	16,5	0,0277	0,0280

Dafür, daß niemals reines Pernitrid, sondern dieses nur in Mischung mit Imid erhalten wurde, ist der Umstand verantwortlich zu machen, daß die Kohlepumpe nicht schnell genug arbeitete, um die entstehenden Gase über dem Bodenkörper restlos zu entfernen. Diese restliche Gasmenge führt aber, wie oben bei der Darstellung des Imids gezeigt wurde, zur Bildung dieser Verbindung.

Das neue Nitrid mit der Zusammensetzung Sr_3N_4 enthält ein Mol Stickstoff mehr als das normale Nitrid Sr_3N_2. Zu seiner Bezeichnung wurde daher der Ausdruck Pernitrid gewählt.

Das Pernitrid stellte eine rötlich braune, kristalline Substanz dar, die mit Wasser und verdünnten Säuren neben Ammoniak freien Stickstoff gibt. Die Umsetzung ist infolge dieser Gasabgabe ruhiger als beim Imid. Die röntgenographischen Daten sollen mitgeteilt werden, wenn es gelingt, die Schleierschwärzung der Filme zu vermeiden. Es wird auch dann möglich sein, näheres über die Konstitution der Verbindung aussagen zu können.

Calciumimid und Calciumpernitrid

Die Darstellung des Calciumimides und Pernitrids gelang in gleicher Weise wie die der Strontiumverbindungen. Wurde Calciumamid — aus dem Hexaammoniakat gewonnen — bei 400° unter einer Atmosphäre von Stickstoff und Wasserstoff, wie sie aus dem thermisch zerfallenen Ammoniak entstand, mehrere Stunden erhitzt, so entstand das Imid CaNH.

Das Calciumimid ist schwächer gelb gefärbt als die analoge Strontiumverbindung. Wie dieses zersetzt es sich in feiner Verteilung an feuchter Luft oder mit Wasser unter Feuererscheinung zu Ammoniak und Calciumhydroxyd bzw. mit Säuren zu den entsprechenden Salzen.

Die röntgenographisch bestimmten Daten sind folgende: Calcium-

imid besitzt ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. $a = 5{,}16$ Å. Volumen des Elementarkörpers $V = 137$ Å^3. Dichte $D_r = 2{,}66$.[1])

Bei der Zersetzung des Calciumamides im Hochvakuum entstand in gleicher Weise wie beim Strontium das Pernitrid im Gemisch mit Imid, dessen Analyse in nachfolgender Tabelle mitgeteilt wird.

Analyse des Calciumpernitrids

Temp. in °	Einwaage in g	Gasanalyse cm³ N_2	Ber. g Ca_3N_4	% Ca_3N_4	% CaNH	Gesamtammoniakstickstoff g N	
						ber.	gef.
400	0,2249	12,05	0,0948	42,0	58,0	0,0482	0,0490

Das Calciumpernitrid ist rötlichgelb gefärbt und zeigt sonst die gleichen Eigenschaften wie das Strontiumpernitrid.

In einer zur Zeit im Gange befindlichen Versuchsreihe soll die Ausbeute an Calciumpernitrid soweit erhöht werden, daß das Produkt in möglichst reiner Form erhalten wird.

Das Bariumimid und -Pernitrid

Die Darstellung des Bariumimids und des -Pernitrids über das aus dem Hexaammoniakat gewonnene Amid führt deswegen nicht zum Ziel, weil sich bei der Zersetzung des Ammoniakates in großer Menge Bariumhydrid bildet. Bei der thermischen Zersetzung dieses Amid–Hydridgemisches erhält man nur ein stark mit Hydrid verunreinigtes Imid. Das Bariumamid wurde daher nach den Angaben von A. Guntz und F. Benoit[2]) dargestellt durch Überleiten von trockenem, gasförmigen Ammoniak über das auf 350° erhitzte Metall. Das so gewonnene Produkt erwies sich als hydridfrei und ergab beim thermischen Abbau, wie beim Strontiumimid beschrieben, ein gelbes, feinkristallines Imid, dessen Eigenschaften sich denen der anderen Erdalkaliimide durchaus anschließen.

Auch BaNH kristallisiert kubisch-flächenzentriert: $a = 5{,}84$ Å; $V = 198{,}5$ Å^3; $D_r = 5{,}07$.

Zur Zeit noch im Gange befindliche Versuche haben gezeigt, daß auch die Zersetzung des Bariumamides im Hochvakuum zu einem

---

[1]) Es sei dahingestellt, ob der von Franck, Bredig u. Hoffmann vor einiger Zeit [Naturwiss. **21** (1933), 330] beschriebene Körper mit dem von uns dargestellten Imid identisch ist.

[2]) A. Guntz u. F. Benoit, Ann. chim. phys. [9] **20** (1923), 28.

Bariumpernitrid führt. Näheres hierüber soll berichtet werden, sobald die Versuche abgeschlossen sind.

Zusammenfassung

Der thermische Abbau der aus den Metallammoniakaten hergestellten Erdalkaliamide im Hochvakuum führt zu rotbraun gefärbten Produkten von der Zusammensetzung Me_3N_4. Diese Körper verhalten sich gegen verdünnte Säuren wie die normalen Nitride, nur geben sie neben zwei Molen Ammoniak ein Mol freien Stickstoff ab. Wegen dieses den Peroxyden ähnlichen Verhaltens wird die Bezeichnung „Pernitride" vorgeschlagen.

Strukturbestimmungen der Pernitride auf röntgenographischem Wege scheitern zur Zeit noch an einer für diese Verbindungen spezifischen Schleierschwärzung, deren Ursache noch ungeklärt ist.

Werden die Amide erhitzt, ohne die entstehenden Gase abzupumpen, so gehen sie in die Imide über, deren Eigenschaften mitgeteilt werden.

Die Imide kristallisieren kubisch-flächenzentriert:

CaNH $a = 5{,}16$ Å; $V = 137$ Å^3; $D_r = 2{,}66$,
SrNH $a = 5{,}45$ Å; $V = 162$ Å^3; $D_r = 4{,}18$,
BaNH $a = 5{,}84$ Å; $V = 198{,}5$ Å^3; $D_r = 5{,}07$.

Zur Azotierung des Calciums

Bei der Untersuchung, welche Reaktionsprodukte die Einwirkung reinsten Stickstoffs auf reinstes Calciummetall bei möglichst tiefer Temperatur liefert, wurde die Frage geklärt, ob eine solche Einwirkung tatsächlich stattfindet oder nicht.

Zu der von dem einen von uns früher mitgeteilten Beobachtung[1]), daß reinstes Calcium gegen reinen, sauerstofffreien Stickstoff praktisch inaktiv sei, steht das Ergebnis einer Untersuchung von v. ANTROPOFF[2]) im Gegensatz, nach welcher auch das destillierte Metall lebhaft Stickstoff zu binden vermag.

Im folgenden wird der Beweis erbracht, daß die Azotierung des reinen alkali- und stickstofffreien Calciums nach Bildung einer dünnen Nitridschicht zum Stillstand kommt, und somit die von dem einen von uns aufgestellte Behauptung hinsichtlich des Verhaltens des reinen Metalls voll aufrecht erhalten werden muß.

Reinstes, alkalifreies Metall wurde wie folgt hergestellt: Handelsmetall der I. G. Farben A.-G. wurde einer zweimaligen Destillation unterworfen. Hierbei wurde zunächst im Hochvakuum nur bis 400°C erhitzt, dann abgekühlt, das Kühlrohr entfernt und das hier abgeschiedene Alkalimetall abgelöst. Das blanke Stahlrohr wurde wieder eingesetzt und die Destillation bei etwa 950°C beendet. Es zeigte sich aber, daß das auf diese Weise gereinigte Metall noch schwach stickstoffhaltig war, indem das im Rohcalcium enthaltene Nitrid bei der Destillation mit überging. Das Metall wurde daher vor der zweiten Destillation mit einer geringen Menge Holzkohle versetzt. Hierdurch wurde der Stickstoff als Cyanamid zurückgehalten. Das am Kühler abgeschiedene Metall war nunmehr von silberweißem Glanz und völlig frei von Alkali, Stickstoff und Oxyd.

Die Gewinnung des reinen Stickstoffs wurde zunächst nach den Angaben von v. WARTENBERG[3]) versucht, dieses Reinigungsverfahren mußte aber bald als für diese Zwecke ungeeignet aufgegeben werden. Nach KAUTSKY und THIELE[4]) wurde dann mittels alkalischer Hydrosulfitlösung ein sehr reiner Stickstoff erhalten und für die vorliegenden Versuche verwendet.

[1]) O. RUFF u. H. HARTMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 167.
[2]) A. v. ANTROPOFF u. E. GERMAN, Z. phys. Chem. **137** (1928), 209.
[3]) H. v. WARTENBERG, Z. Elektrochem. **36** (1930), 295.
[4]) H. KAUTSKY u. H. THIELE, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 342.

Wurde das mehrfach destillierte Calcium in reinem Stickstoff auf 400° C erhitzt, so erwies es sich, wie mehrfach und stets reproduzierbar festgestellt wurde, als praktisch inaktiv. Die Einwirkung kam nach Bildung einer dünnen, braunen Nitridschicht zum Stillstand und setzte auch nach etwa 20stündigem Stehen bei 400° nicht wieder ein.

Das abweichende Ergebnis, welches v. Antropoff und German gefunden haben, ist demnach dahingehend zu deuten, daß nicht nur das Alkalimetall allein in der Lage ist, die Azotierung zu aktivieren. Die Versuche haben vielmehr ergeben, daß auch dem im Calcium gelösten Nitrid die gleiche Wirkung zukommt, in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen des einen von uns. Wenn das destillierte Metall von Antropoff's daher den Stickstoff lebhaft gebunden hat, so ist dieser Befund nur dadurch zu erklären, daß bei der Arbeitsweise von Antropoff's wohl das Alkalimetall entfernt worden ist, nicht aber jeder Rest von Nitrid.

Mit solchem stickstofffreien, aber mit einer geringen Menge ($< 1\%$) Natrium aktivierten Metall wurden Azotierungsversuche bei 300°, 400° usw. bis 800° durchgeführt, wobei während eines Versuches die Temperatur jedesmal konstant gehalten wurde. Hierbei erwies sich die Geschwindigkeit der Stickstoffaufnahme in gleicher Weise von der Temperatur abhängig wie es Frank und Bodea gezeigt haben[1]).

Bei der röntgenographischen Untersuchung der erhaltenen Nitride war der Aufbau der bei 300° erhaltenen ein anderer, als derjenigen, welche bei 800° entstanden waren, und zwar bei tieferer Temperatur pseudohexagonal, bei höherer kubisch[2]).

Der andere Aufbau ließ zunächst auch eine andere Zusammensetzung vermuten. Es konnte indessen einwandfrei bewiesen werden, daß dieses hexagonal gebaute Calciumnitrid die Zusammensetzung Ca_3N_2 besitzt.

Ber. N_2 0,2490 g
Gef. N_2 0,2460 g

Die Verschiedenheit der Struktur des bei hoher Temperatur und des bei etwa 300° hergestellten Nitrides und die Gleichheit der chemischen Zusammensetzung beider Formen beweisen, daß zwei

[1]) H. H. Frank u. C. Bodea, Z. angew. Chem. **21** (1931), 380.

[2]) Während der Durchführung der Versuche erschien eine Mitteilung von H. H. Frank [Naturwiss. **21** (1933), 330], deren Inhalt sich bezüglich der α-β-Umwandlung des Calciumnitrides mit vorstehenden Ergebnissen deckt.

verschiedene Modifikationen des Nitrides bestehen. Das pseudohexagonale Nitrid geht beim Erhitzen auf 500° in das kubische über. Es ist aber nicht möglich, das kubische durch stundenlanges Tempern bei 300° in das pseudohexagonale zurückzuverwandeln. Die Umwandlung in die kubische Form ist demnach irreversibel.

Die röntgenographischen Daten[1]) der beiden Modifikationen sind folgende:

Ca_3N_2 kubisch	Typ Mg_3N_2
Gitterkonstante $a = 11{,}38$ Å	Vol. des Elementarkörpers
Dichte $D_r = 2{,}66$	$V = 1475{,}7$ Å^3

Ca_3N_2 pseudohexagonal[2])
Gitterkonstante $a = 3{,}553$ Å $\quad c = 4{,}11$ Å
Vol. des Elementarkörpers für $^1/_2$ Molekül
$D_r = 2{,}72.$ $\quad V = 44{,}93$ Å^3.

---

[1]) Von Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Ebert ermittelt.

[2]) Ein Vergleich mit den von H. H. Frank (l. c.) mitgeteilten Zahlenwerten erweckt den Anschein, als ob die beiden Messungen nicht übereinstimmten. Dies ist jedoch der Fall, da bei beiden Messungen die gleichen Dichtewerte erhalten wurden und dadurch das gleiche Volumen für eine entsprechende Anzahl von Molekülen bedingt ist. Da weder von H. H. Frank noch von dem einen von uns Drehkristallaufnahmen durchgeführt werden konnten, muß die Frage nach den Identitätsperioden, aus denen sich die wahren Kantenlängen ergeben, offen gelassen werden.

Lebenslauf

Am 16. Februar 1908 wurde ich als Sohn des früheren Gutsbesitzers Karl Fröhlich und seiner Ehefrau Elise geb. Erkmann, zu Breslau geboren, besuchte von 1914 bis 1923 das Gymnasium, darauf das Realgymnasium zu Breslau, wo ich im März 1926 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommer 1926 arbeitete ich in den Werkstätten der Städtischen Straßenbahn Breslau als Volontär und studierte vom Wintersemester 1926/27 an Chemie an der Technischen Hochschule in Breslau. Im Wintersemester 1931/32 bestand ich das Diplom-Hauptexamen mit „Gut“ und war bis zum April 1933 mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.